

Chemie Protokoll

Versuch 2-7 (FLG)

Fällungs- und Löslichkeitsgleichgewichte

Stuttgart, Sommersemester 2012

GRUPPE 10

Jan Schnabel

Maximilian Möckel

Henri Menke

Assistent: Pauzar

13. Juni 2012

Inhaltsverzeichnis

1 Theorie	3
1.1 Löslichkeit und Löslichkeitsgleichgewichte	3
1.2 Thermodynamik des Löslichkeitsprodukts	3
2 Versuchsdurchführung	5
2.1 Erster Teil: Einfluss verschiedener Zusätze auf das Löslichkeitsprodukt	5
2.2 Zweiter Teil: Abhängigkeit des Löslichkeitsprodukts vom pH-Wert	9
2.3 Dritter Teil: Fällungstiteration einer Bromid-Lösung	10
Literatur	12

1 Theorie

1.1 Löslichkeit und Löslichkeitsgleichgewichte

Um zu verstehen, was die beiden Größen Löslichkeit L und Löslichkeitsprodukt K_L bedeuten werden wir sie am Beispiel von $\text{AgCl}_{(s)}$ in Wasser betrachten.¹ Die Gleichung dafür lautet



Das Massenwirkungsgesetz lässt sich formulieren als

$$K = \frac{c(\text{Ag}^+_{(aq)}) \cdot c(\text{Cl}^-_{(aq)})}{c(\text{AgCl}_{(s)})}$$

Der feste Bodenkörper an $\text{AgCl}_{(s)}$ gehört nicht zum Gleichgewicht, sondern zu einer festen Phase. Daher wird die Konzentration dessen als fest angesehen, wodurch man das MWG umformulieren kann zu:

$$\underbrace{K \cdot c(\text{AgCl}_{(s)})}_{K_L} = c(\text{Ag}^+_{(aq)}) \cdot c(\text{Cl}^-_{(aq)}).$$

Aus der Gleichung ist ersichtlich, dass K_L das Produkt der Konzentrationen der solvatisierten Ionen ist. L und K_L sind stoffspezifische Größen. Je kleiner der Wert der Gleichgewichtskonstante K_L , desto weiter liegt das Gleichgewicht auf Seite der Edukte.

Aus dem Löslichkeitsprodukt kann die Löslichkeit berechnet werden.

$$\begin{aligned} L(\text{AgCl}) &= c(\text{AgCl}_{(\text{gel})}) = c(\text{Ag}^+) = c(\text{Cl}^-) \\ K_L &= c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-) \\ K_L &= (L(\text{AgCl}))^2 \end{aligned}$$

Daraus ergibt sich folgende Beziehung für L :

$$L(\text{AgCl}) = \sqrt{K_L}$$

1.2 Thermodynamik des Löslichkeitsprodukts

Temperaturabhängigkeit

Da es sich bei K_L um eine Gleichgewichtskonstante handelt ist diese von der Temperatur abhängig. Die Temperaturabhängigkeit lässt sich durch die (vereinfachte) GIBBS-HELMHOLTZ-Gleichung beschreiben

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S,$$

¹ [Har12, S. 137]

wobei ΔG die freie Enthalpie ist, ΔH die Reaktionsenthalpie, ΔS die Entropie und T selbstverständlich die große Zeit ist. $T\Delta S$ hat so gut wie immer ein positives Vorzeichen, da T in Kelvin gemessen wird und ΔS eigentlich niemals negativ werden kann und wenn doch, dann nur unter extremem Energieaufwand. Ist ΔH größer als 0, so muss Energie zugeführt werden, dass die Reaktion abläuft. Die Reaktion heißt dann *endotherm*. Der umgekehrte Fall, also dass $\Delta H < 0$ heißt *exotherm*. ΔG ist die sogenannte »freie Enthalpie« und beschreibt, ob eine Reaktion freiwillig abläuft. Ist $\Delta G > 0$, dann heißt die Reaktion *endergonisch* und läuft nicht ab (Man kann die Reaktion dennoch zum Ablauf zwingen, müsste dann jedoch gegen die Entropie arbeiten). Ist $\Delta G < 0$, läuft die Reaktion unter gegebenen Bedingungen freiwillig ab und heißt *exergonisch*.

Der Zusammenhang zwischen Gleichgewichtskonstante und freier Enthalpie ist

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G}{R \cdot T}\right).$$

H lässt sich auch schreiben als $U + pV$. U ist die innere Energie eines Stoffes, im Falle einer Ionenverbindung also die Gitterenergie. Um den Stoff in Lösung zu überführen muss das Gitter aufgebrochen werden, sodass sich Dipole (z.B. Wasser) um das Ion lagern können. Die Energie die dazu benötigt wird heißt Solvatisierungsenergie. Ist die Solvatisierungsenergie größer als die Gitterenergie des zu lösenden Stoffes, wird Energie beim Lösungsvorgang frei. Die Reaktion ist folglich exotherm und der Stoff wird als gut löslich bezeichnet. Ist die Solvatisierungsenergie kleiner als die Gitterenergie, wird Energie benötigt um die Verbindung in Lösung zu bringen. Diese Energie wird der Umgebung in Form von Wärme entzogen, die Reaktion ist also endotherm. In diesem Fall ist die Löslichkeit schlechter.

Gleichioniger und fremdioniger Zusatz

Bei gleichionigem Zusatz verschiebt sich nach der Regel von LE CHATELIER das Gleichgewicht auf die Seite, wo die Ionen verbraucht werden.

Bei (geeignetem) fremdionigem Zusatz steigt die Löslichkeit, da die zu lösende Verbindung nun nicht mehr nur von Wasserdipolen sondern auch von anderen polaren Molekülen solvatisiert werden kann.

Komplexbildung

Manche schwerlöslichen Verbindungen können durch Anwesenheit von Komplexbildnern leicht lösliche Koordinationsverbindungen bilden. Betrachtet man wieder das Beispiel von AgCl, dann kann man durch Zugabe von NH_3 als Komplexbildner den Bodenkörper auflösen.²



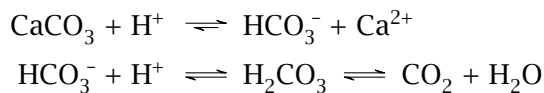
Bei der Komplexbildung werden Produkte verbraucht, was nach LE CHATELIER das Gleichgewicht wieder auf die Seite der Produkte verschiebt, wodurch die Löslichkeit weiter steigt.

² [Har12, S. 140]

Abhängigkeit vom pH-Wert

Im Prinzip ist der pH-Wert des Lösungsmittels nur dann von Bedeutung, wenn in der zu lösenden Verbindung Ionen enthalten sind, die protolysieren können.

Als Beispiel wird das schwerlösliche Calciumcarbonat herangezogen.³ In Wasser protolysiert das Carbonat-Ion zum Hydrogencarbonat-Ion und weiter zu Kohlensäure. Da das Calcium-Ion mit dem Hydrogencarbonat-Ion keine Verbindung eingehen kann, werden Produkte verbraucht, was nach LE CHATELIER das Gleichgewicht verschiebt und die Löslichkeit von Calciumcarbonat steigen lässt.



2 Versuchsdurchführung

2.1 Erster Teil: Einfluss verschiedener Zusätze auf das Löslichkeitsprodukt

Aufgabenstellung

Bei diesem Versuchsteil sollte ermittelt werden, wie bestimmte Zusätze die Löslichkeit eines Stoffes beeinflussen und mit Hilfe des Löslichkeitsgleichgewichts erklärt werden.

Durchführung

Der Versuch gliederte sich in drei Aufgabenteile, wobei mehrere Substanzen benötigt wurden, die zunächst herzustellen waren. Es wurden dabei folgende Substanzen benötigt:

- Eine gesättigte NaCl-Lösung (ausreichend für vier Reagenzgläser)
- Konzentrierte Kaliumnitratlösung
- Eine gesättigte NaOH-Lösung
- Magnesiumchloridlösung (zwei Reagenzgläser)
- NH₄Cl-Lösung

Zuerst wurde eine gesättigte NaCl-Lösung hergestellt, indem etwas NaCl mit demineralisiertem Wasser gemischt wurde. Dabei wurde solange geschüttelt bis sich der Bodenkörper deutlich absetzte. Danach wurde die konzentrierte Kaliumnitratlösung und abschließend die NaOH-Lösung hergestellt. Bei Letzterer wurden ungefähr zehn NaOH-Tabletten in ein Reagenzglas gegeben und mit demineralisiertem Wasser vermischt. Dabei musste beachtet werden, dass es sich hierbei um eine exotherme Reaktion handelte, wobei eine große Wärmemenge abgegeben wurde. Deshalb wurde das Reagenzglas beim Schütteln mit Zellstoff festgehalten um Verbrennungen zu vermeiden. Anschließend wurden noch für den dritten Versuchsteil eine Magnesiumchloridlösung und eine Ammoniumchloridlösung hergestellt. Abschließend wurde ein Tropfen Silbernitratlösung in ein

³ [Har12, S. 141]

Reagenzglas pipettiert. Anschließend wurden die entsprechenden Reaktionen von diesem Versuch und vom zweiten Versuch gemeinsam in Gang gesetzt. Speziell für jeden Versuchsteil wurden folgende Reaktionen eingeleitet:

▶ Erster Aufgabenteil:

- Zur NaCl-Lösung, die auf vier Reagenzgläser verteilt wurde, wurden jeweils gleiche Mengen konzentrierter Salzsäure, Natronlauge, konzentrierter Ammoniak- und Kaliumnitratlösung hinzugefügt und die entsprechenden Erscheinungen beobachtet.

▶ Zweiter Aufgabenteil:

- In das Reagenzglas, in welchem sich ein Tropfen Silbernitratlösung befand wurden zunächst nur einige Tropfen HCl gegeben und anschließend der ganze Inhalt der Pipette. Wieder wurden die entsprechenden Beobachtungen festgehalten.

▶ Dritter Aufgabenteil:

- Die Magnesiumchloridlösung, die auf zwei Reagenzgläser verteilt wurde, wurde zum einen mit Natronlauge versetzt. Die überstehende Lösung, die nach der Reaktion vorhanden war wurde vom entstandenen Niederschlag abdekantiert. Dieser Rest wurde mit Ammoniumchloridlösung versetzt.
- Die andere Lösung Magnesiumchlorid wurde mit Ammoniak versetzt.

Beobachtungen

Beim Herstellungsprozess der einzelnen Lösungen konnte man beobachten, dass beim Herstellen von Natronlauge (wie bereits erwähnt) viel Wärmeenergie frei wurde — das Reagenzglas erhitze sich deutlich. Dem entgegen stand die Herstellung der Ammoniumchloridlösung. Hier konnte man beobachten, dass das Reagenzglas spürbar kälter wurde. Der Umgebung wurde demnach Wärmeenergie entzogen.

Bei den Reaktionen des ersten Aufgabenteils konnte folgendes beobachtet werden:

NaCl-Lösung mit:

- ▶ HCl: Farbloser Niederschlag
- ▶ NaOH: Minimaler, staubfeiner Niederschlag
- ▶ NH₃: Nichts zu sehen
- ▶ KNO₃: Ebenfalls nichts zu sehen

Bei der Reaktion des Silbernitrats mit Salzsäure im zweiten Aufgabenteil konnte beobachtet werden, dass sich nach pipettieren von ein bis zwei Tropfen HCl sofort ein Niederschlag bildete. Durch Zugabe des restlichen Inhalts der Pipette verschwand dieser Niederschlag wieder.

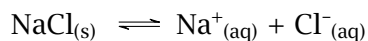
Im dritten Aufgabenteil wurde nach Zugabe von zwei Tropfen Natronlauge zur MgCl₂-Lösung beobachtet, dass sich weiße Flocken bildeten. Nach Entfernen der Lösung und Zugabe von NH₄Cl-Lösung löste sich dieser Niederschlag wieder auf. Bei der im zweiten Reagenzglas befindlichen

MgCl₂-Lösung konnte beobachtet werden, dass sich nach Zugabe von zwei Tropfen Ammoniak ein farbloser Niederschlag bildete.

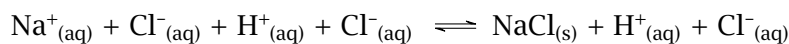
Auswertung

- ▶ Bei den nachfolgenden Ausführungen und Erklärungen werden die beiden ersten Aufgabenteile separat behandelt. Dabei wird anhand der Reaktionsgleichungen erklärt welche Vorgänge jeweils stattfinden. Somit finden sich hier schließlich die Erklärungen für die oben genannten Beobachtungen wieder.

ERSTER AUFGABENTEIL: Zunächst sei angemerkt, dass hier gilt:

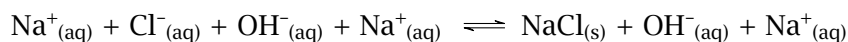


Reaktion bei Zugabe von konzentrierter Salzsäure:



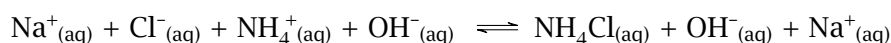
Erklärung: Bei der Zugabe von konzentrierter Salzsäure zur gesättigten Natriumchloridlösung handelt es sich um einen gleichionigen Zusatz, wobei die Konzentration der Chloridionen in der Lösung erhöht wird. Dadurch verschiebt sich, gemäß dem Prinzip von LE CHATELIER das Gleichgewicht auf die Seite der Edukte. Es kommt also zur Fällung von festem NaCl (da die Lösung in gesättigter Form vorliegt), was den beobachteten farblosen Niederschlag erklärt.

Reaktion bei Zugabe von konzentrierter Natronlauge:



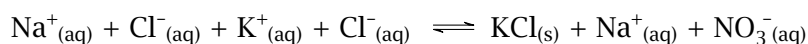
Erklärung: Der Vorgang hier lässt sich analog wie zuvor beschreiben. Hier wird nun allerdings die Konzentration der Natriumionen in der Lösung erhöht. Dies bewirkt wieder eine Verschiebung des Gleichgewichts auf die Seite des Festkörpers. Es kommt also zur Fällung von NaCl bis sich schließlich wieder, gemäß dem Löslichkeitsprodukt, ein Gleichgewicht eingestellt hat.

Reaktion bei Zugabe von konzentrierter Ammoniaklösung:



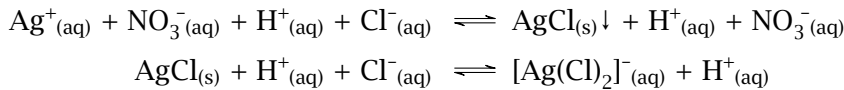
Erklärung: Ammoniak dissoziiert in wässriger Lösung zu Ammoniumionen und Hydroxidionen. Die entstandenen Ammoniumionen reagieren mit den in der Lösung ebenfalls vorhandenen Chloridionen zu Ammoniumchlorid. Dies ist aber sehr gut löslich weswegen auch keine Fällung zu erkennen war.

Reaktion bei Zugabe von konzentrierter Kaliumnitratlösung:



Erklärung: Die entstehenden Kaliumionen reagieren mit den Chloridionen zu Kaliumchlorid. Dabei handelt es sich aber ebenfalls um einen sehr gut löslichen Stoff, weswegen auch hier keine Fällung zu beobachten war.

ZWEITER AUFGABENTEIL: Hier werden die beiden Reaktionen diskutiert, die bei Zugabe von unterschiedlichen Mengen konzentrierter Salzsäure zu einer Silbernitratlösung stattfinden.
Stattfindende Reaktionen in chronologischer Reihenfolge:



Erklärung: Die Zugabe von wenigen Tropfen konzentrierter Salzsäure führt, da die Silberionen mit den Chloridionen in wässriger Lösung miteinander reagieren, zur Fällung von Silberchlorid. Dies ist ein schwerlöslicher Stoff weswegen nur wenige Tropfen HCl genügen um eine Fällung herbei zu führen. Durch weitere Zugabe von Salzsäure löst sich der Niederschlag jedoch wieder auf. Dies ist darin begründet, dass Silber Koordinationsverbindungen eingehen kann. Es bildet sich also ein Komplex. Hierdurch werden dem Gleichgewicht zwischen Silberchlorid und den dazugehörigen Ionen Chloridionen entzogen. Dies hat eine Verschiebung des Gleichgewichts zugunsten der Löslichkeit von AgCl zur Folge. Silberchlorid geht also wieder in Lösung.

- ▶ In den ersten beiden Aufgabenteilen entstand lediglich eine schwerlösliche Verbindung und zwar das Silberchlorid (AgCl). Das Löslichkeitsprodukt davon errechnet sich wie folgt:

$$K_L = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-) = 1.7 \cdot 10^{-10}$$

(Hierbei wurde der Literaturwert von [Eng12] genommen).

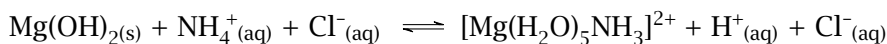
Im dritten Aufgabenteil entsteht eine weitere schwerlösliche Verbindung. Das Löslichkeitsprodukt hiervon wird an entsprechender Stelle ermittelt.

- ▶ Im Folgenden werden noch die Reaktionen des dritten Aufgabenteils untersucht.

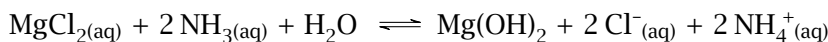
Zunächst sei erwähnt wann es sich um eine quantitative Fällung handelt. Eine Fällung ist genau dann quantitativ, wenn die Menge des in der Lösung verbleibenden Stoffes (der also nicht gefällt wird) mit einer Waage nicht mehr erfasst werden kann. Oder anders ausgedrückt- eine Fällung ist genau dann quantitativ, wenn die Löslichkeit des entstandenen Feststoffes sehr, sehr gering ist. Somit gilt für die erste Reaktion (Magnesiumchlorid mit Natronlauge):



Nach Abtrennen der Lösung wurde, der entstandene Niederschlag ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) mit einer Ammoniumchloridlösung versetzt:



Es entsteht also ein Komplex, wodurch erklärt wird, dass sich der Niederschlag wieder auflöst. Im zweiten Reagenzglas, in dem Magnesiumchlorid mit Ammoniak versetzt wurde, lautet die Reaktionsgleichung:



Allerdings ist der gefällte Anteil hier geringer als bei der Reaktion zuvor. Die Fällung ist nicht quantitativ. Der Grund hierin liegt in der Tatsache, dass Ammoniak eine schwache Base ist, weswegen nicht die komplette zugegebene Menge Ammoniak protolysiert wird. Daher sind auch weniger Hydroxidionen in der Lösung vorhanden, weswegen auch nicht so viel $\text{Mg}(\text{OH})_2$ gebildet werden kann.

Das Löslichkeitsprodukt der schwerlöslichen Verbindung, von der oben bereits gesprochen wurde erhält man wie folgt:

$$K_L = c(\text{Mg}^{2+}) \cdot c(\text{OH}^-)^2 = 5.0 \cdot 10^{-12}$$

(Hierbei wurde der Literaturwert von [Per12] genommen).

2.2 Zweiter Teil: Abhängigkeit des Löslichkeitsprodukts vom pH-Wert

Aufgabenstellung

Hier wurde gezeigt, wie das Löslichkeitsprodukt vom Säure-Base-Gleichgewichten abhängt.

Durchführung

Zuerst wurden zwei Lösungen hergestellt:

- Kupfersulfatlösung
- Nickelsulfatlösung

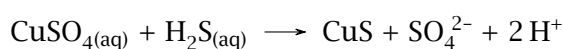
Beide Lösungen wurden hergestellt indem man Kupfer- bzw. Nickelsulfat mit Wasser mischte und anschließend das Reagenzglas kräftig schüttelte. Zu beiden Lösungen wurde etwas konzentrierte Salzsäure und etwas Schwefelwasserstoff gegeben um die Lösung in eine saure Umgebung zu versetzen. In die Nickelsulfatlösung wurde zum Schluss noch eine Ammoniaklösung hinzu gegeben

Beobachtungen

Zu Beginn war die Kupfersulfatlösung blau und die Nickelsulfatlösung hellgrün. Nach Zugabe des Schwefelwasserstoffs zu der Kupfersulfatlösung konnte ein dunkler Niederschlag beobachtet werden, der nach unten absank. In der Nickelsulfatlösung konnte man nach der Zugabe de Schwefelwasserstoffs keine Reaktion beobachten. Allerdings sah man nach Beigabe der Ammoniaklösung eine ähnlichen dunklen Niederschlag, wie bei der Kupfersulfatlösung.

Auswertung

Nach Zugabe des Schwefelwasserstoffs fällt in der Kupfersulfatlösung Kupfersulfid aus



Das Löslichkeitsprodukt für CuS hat folgenden Wert:

$$K_L = K \cdot [\text{CuS}] = [\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{S}^{2-}] = 8.5 \cdot 10^{-45} \frac{\text{mol}^2}{\ell^2}$$

Erst in der alkalischen Nickelsulfatlösung fällt Nickelsulfid aus



Das Löslichkeitsprodukt für CuS hat folgenden Wert:

$$K_L = K \cdot [\text{NiS}] = [\text{Ni}^{2+}] \cdot [\text{S}^{2-}] = 3.0 \cdot 10^{-21} \frac{\text{mol}^2}{\ell^2}$$

Warum fällt Kupfersulfid bereits im Säuren aus und Nickelsulfid erst im Alkalischen?

Da Kupfersulfid ein sehr geringes Löslichkeitsprodukt hat, dass die Menge an Sulfidionen aus dem Schwefelwasserstoff alleine schon ausreiche um eine Fällung einzuleiten, deshalb fällt das Kupfersulfid im Säuren aus. Das Löslichkeitsprodukt des Nickelsulfids ist größer und so reichen die Sulfidionen in der sauren Umgebung nicht aus um eine Fällung einzuleiten. Gibt man jetzt die Ammoniaklösung dazu, erhöht sich die Menge an Sulfidionen, so dass diese ausreichen um Nickelsulfid ausfallen zu lassen.

2.3 Dritter Teil: Fällungstiteration einer Bromid-Lösung

Aufgabenstellung

Bei diesem Versuch wurde die Stoffmenge einer Br^- -Lösung unbekannter Konzentration mit Hilfe einer Fällungstiteration mit einer 0.1 molaren AgNO_3 -Maßlösung bestimmt.

Durchführung

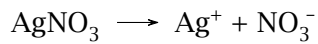
Im Analysekolben befand sich eine Lösung mit *Bromidanionen*, dieser wurde auf genau 100 ml mit demineralisiertem Wasser aufgefüllt (Achtung: Kolben wurde bis kurz vor dem Eichstrich aufgefüllt, geschüttelt und dann exakt mit der Pipette nachgefüllt). Danach wurde mit einer 25 ml Vollpipette genau 25 ml entnommen und in ein Becherglas gegeben, nun wurde auch diese Glas wieder auf 100 ml aufgefüllt. Dazu wurde 1 ml 0.1 molare Essigsäure gegeben, was ungefähr 2 Tropfen der konzentrierte Essigsäure entspricht dazugegeben. Außerdem wurden noch ca. 5 Tropfen Eosinlösung dazugegeben. Nun wurde die Lösung noch kräftig durchgeschwenkt. Die Bürette wurde mit 0.1 molarer Silbernitrat-Maßlösung bis zur Nullmarke gefüllt. Titriert wurde Tropfen für Tropfen unter ständigem Schwenken bis die Farbe von orange über milchig rosa nach pink plötzlich umschlug (der Farbumschlag ist nur sehr schwer zu erkennen). Nun wurde das Volumen auf der Bürette abgelesen und man konnte die Stoffmenge der Bromidanionen berechnen.

Beobachtungen

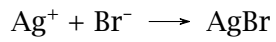
Nach der Zugabe von 12.5 ml Silbernitratlösung schlug die Farbe um.

Auswertung

Folgende Ionen sind in der Silbernitratlösung gelöst



Bei der Titration der Bromidanionenlösung mit der Silbernitratlösung läuft folgende Reaktion ab



Das Silberbromid, welches hier entsteht (AgBr) fällt aus. Wichtig ist für den Gleichgewichtspunkt gilt $n_{\text{Ag}} = n_{\text{Br}}$ damit lässt sich die Stoffmenge der Br^- -Lösung folgendermaßen bestimmen:

$$n_{\text{Ag}} = c_{\text{Ag}} \cdot V_{\text{Ag}}$$

$$n_{\text{Br}} = n_{\text{Ag}} = c_{\text{Ag}} \cdot V_{\text{Ag}} = 4 \cdot 0.1 \frac{\text{mol}}{\ell} \cdot 12.5 \text{ ml} = 5.0 \text{ mmol}$$

Das vierfache wird deshalb benötigt, weil nur 25 ml also nur ein Viertel der Lösung titriert wurde. Der Literaturwert betrug 5.004 mmol das entspricht einer Abweichung von 0.08 Prozent.

Literatur

- [Eng12] Englert, U.: *Anorganische und Allgemeine Chemie - e-learning Einheit - Fällungsreaktionen*, 11. Juni 2012. <http://www.ac.rwth-aachen.de/extern/AKS/faq/1produkt.html>.
- [Har12] Hartenbach, I.: *Praktische Einführung in die Chemie für Studierende der Fachrichtungen Technische Biologie und Physik*. Universität Stuttgart, 2012.
- [MM07] Mortimer, C. und Müller, U.: *Chemie - Das Basiswissen der Chemie*. Thieme Verlag, 9. Auflage, 2007.
- [Per12] Peraugym: *Das Löslichkeitsprodukt*, 11. Juni 2012. http://www.peraugym.at/chemie/1h/ue13_loes1.pdf.